

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-239218

(43)Date of publication of application : 17.09.1996

(51)Int.Cl.

C01G 33/00

C01G 35/00

C01G 41/00

G01N 27/416

G02F 1/15

H01M 6/18

(21)Application number : 07-066896

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 01.03.1995

(72)Inventor : SHINDO KIYOTAKA

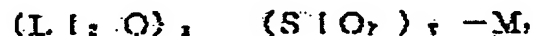
## (54) OXIDE COMPOSITION AND SOLID ELECTROLYTE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an oxide composition stable in the atmosphere, providing a solid electrolyte having high ionic conductivity, glass transition temperature, etc., comprising an oxide selected from Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and WO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and SiO<sub>2</sub>.

CONSTITUTION: This oxide composition is shown by the formula (M is an oxide selected from Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and WO<sub>3</sub>; x+y+z=1) and is obtained by mixing an oxide selected from Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and WO<sub>3</sub> with lithium carbonate and silicon dioxide, heating, melting and cooling the mixture. The oxide composition is preferably glassy. In the formula, the values of (x), (y) and (z) are preferably in 1/10≤x≤2/3; 1/10≤y≤4/5; 1/50≤z≤1/2.

The prepared oxide composition has excellent thermal stability, has high crystallization temperature and can be suitably used as a solid electrolyte for the whole solid type electrochemical element such as a gas sensor.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-239218

(43) 公開日 平成8年(1996)9月17日

(51) Int.Cl. <sup>*</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 01 G 33/00			C 01 G 33/00	A
35/00			35/00	C
41/00			41/00	A
G 01 N 27/416			G 02 F 1/15	5 0 7
G 02 F 1/15	5 0 7		H 01 M 6/18	A
審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 4 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-66896

(22) 出願日 平成7年(1995)3月1日

(71) 出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 造藤 清孝

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三

井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 宮本 治彦

(54) 【発明の名称】 酸化物組成物及び固体電解質

(57) 【要約】

【構成】一般式

 $(\text{Li}_2\text{O})_x - (\text{SiO}_2)_y - \text{M}_z$ 

(Mは、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  および  $\text{WO}_3$  からなる群より選ばれる少なくとも一以上の酸化物であり、 $x + y + z = 1$  である。) で示される酸化物組成物および固体電解質。 $x$ 、 $y$ 、 $z$  の値は、好ましくは、 $1/10 \leq x \leq 2/3$ 、 $1/10 \leq y \leq 4/5$ 、 $1/50 \leq z \leq 1/2$  である。

【効果】大気中で安定で、イオン導電率が高く、ガラス転移温度および結晶化温度も高く、ガスセンサー等の全固体型電気化学素子に好適に使用できる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式

$$(\text{Li}_2\text{O})_x - (\text{SiO}_2)_y - \text{M}_z$$

(Mは、Nb、O<sub>5</sub>、Ta、O<sub>5</sub> およびWO<sub>3</sub> からなる群より選ばれる少なくとも一以上の酸化物であり、 $x+y+z=1$ である。) で示される酸化物組成物。

【請求項2】前記酸化物組成物がガラス質である請求項1記載の酸化物組成物。

【請求項3】 x、y、zの値がそれぞれ、 $1/10 \leq x \leq 2/3$ 、 $1/10 \leq y \leq 4/5$ 、 $1/50 \leq z \leq 1/10$  2である請求項1または2記載の酸化物組成物。

【請求項4】一般式

$$(\text{Li}_2\text{O})_x - (\text{SiO}_2)_y - \text{M}_z$$

(Mは、Nb、O<sub>5</sub>、Ta、O<sub>5</sub> およびWO<sub>3</sub> からなる群より選ばれる少なくとも一以上の酸化物であり、 $x + y + z = 1$ である。) で示されるガラス質酸化物組成物からなる固体電解質。

【請求項5】 x、y、zの値がそれぞれ、 $1/10 \leq x \leq 2/3$ 、 $1/10 \leq y \leq 4/5$ 、 $1/50 \leq z \leq 1/2$ である請求項4記載の固体電解質。

【請求項6】請求項4記載の固体電解質を使用したことを特徴とするガスセンサー。

### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、酸化物組成物および固体電解質に関し、特に、固体型電池、エレクトロクロミック素子、ガスセンサー等の全固体型電気化学素子の電解質として好適に利用される、イオン導電率が高く、熱的安定性に優れたリチウムイオン伝導性のガラス質固体電解質に関するものである。

**[0002]**

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】従来から知られているリチウムイオン伝導性のガラス質固体電解質としては、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $-\text{LiI}$ などの硫化物を主体とする化合物がある。しかしながら、これらの化合物は硫化物を主体とするため、吸湿性が高く不安定であり大気中での取扱いが困難である。

【0003】また、大気中で比較的安定である酸化物系のリチウムイオン伝導性ガラス質固体電解質としては  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Ta}_2\text{O}_5$  系や  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Nb}_2\text{O}_5$  系の固体電解質が B. V. R. Chowdari らによって提案されている (J. Non-Crystalline Solids 108 (1989) 323-332 および J. Non-Crystalline Solids 110 (1989) 101-110 参照)。これらの酸化物系は比較的良好的なイオン導電率を有するが、ガラス転移温度や結晶化温度が低く、たとえば高温で動作するガスセンサーなどの固体電解質として使用するには熱的な安定性に欠けている。

【０００４】従って、本発明の目的は、大気中で安定 50

2

で、ガラス転移温度および結晶化温度の高い酸化物組成物、およびイオン導電率が高く、ガラス転移温度および結晶化温度の高いリチウムイオン伝導性のガラス質固体電解質を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意研究の結果、一般式

$$(\text{Li}_2\text{O})_x - (\text{SiO}_2)_y - \text{M}_z$$

(Mは、Nb、O<sub>5</sub>、Ta、O<sub>5</sub> およびWO<sub>3</sub> からなる群より選ばれる少なくとも一以上の酸化物であり、 $x + y + z = 1$ である。)で示される酸化物組成物が、大気中で安定で、イオン導電率が高く、ガラス転移温度および結晶化温度の高いリチウムイオン伝導性のガラス質固体電解質を提供することを見いだした。

【0006】従って、本発明によれば、一般式

$$(\text{Li}_2\text{O})_x - (\text{SiO}_2)_y - \text{M}_z$$

(Mは、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> およびWO<sub>3</sub> からなる群より選ばれる少なくとも一以上の酸化物であり、 $x + y + z = 1$ である。) で示される酸化物組成物が提供される。

【0007】この酸化物組成物は好ましくはガラス質である。

【0008】また、上記一般式において、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ の値は、好ましくは、それぞれ、 $1/10 \leq x \leq 2/3$ 、 $1/10 \leq y \leq 4/5$ 、 $1/50 \leq z \leq 1/2$ である。

【0009】また、本発明によれば、一般式

$$(\text{Li}_2\text{O})_x - (\text{SiO}_2)_y - \text{M}_z$$

(Mは、Nb、O<sub>5</sub>、Ta、O<sub>5</sub> およびWO<sub>3</sub> からなる群より選ばれる少なくとも一以上の酸化物であり、 $x + y + z = 1$ である。) で示されるガラス質酸化物組成物からなる固体電解質が提供される。

【0010】 $x, y, z$ の値は、好ましくは、それぞれ、 $1/10 \leq x \leq 2/3$ 、 $1/10 \leq y \leq 4/5$ 、 $1/50 \leq z \leq 1/2$ である。

【0011】本発明の酸化物組成物は、大気中での安定性に優れ、熱的安定性が高く、イオン導電率が高い。

[illegible]

(3)

特開平8-239218

3

$(\text{O}_2)_x$ ,  $(\text{WO}_3)_y$ ,  $(\text{Li}_2\text{O})_z$ ,  $-(\text{SiO}_2)_x$ ,  $-(\text{Nb}_2\text{O}_5)_y$ ,  $(\text{Li}_2\text{O})_z$ ,  $-(\text{SiO}_2)_x$ ,  $-(\text{Ta}_2\text{O}_5)_y$ , または  $(\text{Li}_2\text{O})_z$ ,  $-(\text{SiO}_2)_x$ ,  $-(\text{WO}_3)_y$  の組成物を使用できる。なお、ここで  $a+b+c=1$ ,  $d+e=1$ ,  $f+g=1$ ,  $h+i=1$  である。

【0013】本発明の酸化物組成物および固体電解質において、Mが $\text{Nb}_2\text{O}_5$ である場合は、ガラス質固体電解質に歪みが入りにくく取扱いが容易となり、イオン導電率、結晶化温度も高い。Mが $\text{Ta}_2\text{O}_5$ である場合は、最もイオン導電率が高くなり、結晶化温度も高くなる。Mが $\text{WO}_3$ である場合は、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ の場合と同様に歪みが入りにくい。

【0014】本発明の酸化物組成物および固体電解質において、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ の値は、好ましくは、 $1/10 \leq x \leq 2/3$ ,  $1/10 \leq y \leq 4/5$ ,  $1/50 \leq z \leq 1/2$  である。 $x$ が $1/10$ 以上、 $2/3$ 以下の範囲にあると、ガラス化することが容易となり、その結晶化温度 $T_c$ も高くなり高温で使用することができる。 $y$ が $1/10$ 以上、 $4/5$ 以下の範囲にあると結晶化が容易で結晶化温度 $T_c$ も高い。 $z$ が $1/50$ 以上、 $1/2$ 以下の範囲にあるとイオン導電率が高くなる。 $x$ 、 $y$ 、 $z$ のより好ましい範囲は、 $0.4 \leq x \leq 0.6$ ,  $0.4 \leq y \leq 0.6$ ,  $0.05 \leq z \leq 0.2$  である。この範囲にあると、イオン導電率が高く結晶化温度も高いからである。なお、本発明で $x$ 、 $y$ 、 $z$ は各酸化物のモル比を表す。

【0015】本発明の酸化物組成物およびガラス質固体電解質は次のような方法で好ましく製造される。

【0016】第1の方法は、出発原料として二酸化珪素、炭化リチウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化タングステン等の粉末試薬を所定量秤量し、乳鉢で充分混合した後に白金ろつぽに入れて電気炉中で一定時間熔融し、その後、SUS板等の上に溶液をすばやく流し出して急冷し、本発明のガラス質の酸化物組成物またはガラス質の固体電解質を得る方法である。また、熔融後徐冷すれば結晶性の酸化物組成物が得られる。

【0017】第2の方法は、高周波スパッタリング法を用いて薄膜状の酸化物組成物または固体電解質を作製する方法である。ターゲットにはメタ珪酸リチウム、オルト珪酸リチウムの焼結体あるいは熔融体を用いる。この場合、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化タングステン、ニオブ酸リチウム、タンタル酸リチウムなどの焼結体あるいは熔融体チップをターゲット上に置いてスパッタリングを行う。また、必要であれば酸素ガスを導入して反応性スパッタリングを行う。

【0018】第1の方法は任意の形状が容易に作製でき加工性に優れている。また、第2の方法は気相から直接固体を作製する一種の超急冷法であり、リチウム組成の大きな領域までガラス化範囲を広げることが可能である。

4

【0019】本発明の酸化物組成物を主成分とするリチウムイオン伝導性のガラス質固体電解質は、固体型電池、エレクトロクロミック素子、あるいは炭酸ガスセンサーなどのガスセンサー等に好適に使用される。

【0020】例えば、本発明の固体電解質を用いた炭酸ガスセンサーは図1のような構造をとることができる。図1の炭酸ガスセンサー10においては、メッシュ状の貴金属電極2が埋設されている層状の金属炭酸塩1上に層状の固体電解質3が設けられ、固体電解質3上に貴金属電極4が設けられている。リード線5、6がそれぞれ貴金属電極2および4に接続されている。

【0021】この金属炭酸塩1としては、好ましくは、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸バリウム、炭酸ストロンチウム、炭酸カルシウムが用いられる。特に好ましくは、炭酸リチウム、または炭酸リチウムと他の炭酸塩との2成分系が用いられる。金属炭酸塩1の層厚は、金属炭酸塩の種類にもよるが、一般的には0.01~3mmであり、好ましくは0.05~1mmである。

【0022】固体電解質3としては、本発明の固体電解質を用いる。固体電解質3の膜厚は0.5~10 $\mu\text{m}$ 、特に1~5 $\mu\text{m}$ が好ましい。

【0023】貴金属電極2、4には、白金、金、銀等が好ましく使用され、特に好ましくは白金または金が用いられる。

【0024】リード線5、6には、白金、金、銀等が好ましく使用され、特に好ましくは白金または金が用いられる。

【0025】

【実施例】

(実施例1) 炭酸リチウム、二酸化珪素、五酸化ニオブの各粉末試薬をモル比で4:5:1の組成となるように秤量し、乳鉢で充分混合した。白金ろつぽに移して電気炉に入れて1400℃に加熱して5時間熔融した後、SUS板上に滴下し、別のSUS板で挟み込むことで熔融物を急冷して平板状のガラス質の固体電解質を得た。このガラス質の固体電解質の組成は $(\text{Li}_2\text{O})_{a1} - (\text{SiO}_2)_{a2} - (\text{Nb}_2\text{O}_5)_{a3}$  (モル比)であった。

【0026】この平板状ガラス質固体電解質の上下両端を#2000番の研磨紙で厚さ2mmまで研磨して、両端に白金電極をスパッタ法により作製しイオン導電率の測定を行った。また、ガラス転移温度は、作製した少量のガラス片を用いて測定した。作製したガラス質固体電解質の室温におけるイオン導電率 $\sigma_m$ は $3.5 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ であり、ガラス転移温度 $T_g$ は513℃、結晶化温度 $T_c$ は691℃であった。なお、導電率 $\sigma_m$ は交流インピーダンス法で測定し、ガラス転移温度 $T_g$ と結晶化温度 $T_c$ はDTA(示差熱分析)法で測定した。

【0027】(実施例2) 炭酸リチウム、二酸化珪素、

50

(4)

特開平8-239218

5

五酸化ニオブの各粉末試薬をモル比で4:5:4:5:1の組成となるように秤量した後、実施例1の場合と同様にしてガラス質固体電解質を作製した。このガラス質固体電解質の組成は  $(\text{Li}_2\text{O})_{4.5} - (\text{SiO}_2)_{4.5} - (\text{Nb}_2\text{O}_5)_{4.5}$  (モル比) であった。 $\sigma_{\text{H}}$ 、 $T_{\text{H}}$ 、 $T_{\text{C}}$  を実施例1の場合と同様にして測定した結果、それぞれ、 $1.8 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 、 $498^\circ\text{C}$ 、 $626^\circ\text{C}$  であった。

【0028】(実施例3) 炭酸リチウム、二酸化珪素、五酸化タンタルの各粉末試薬をモル比で4:5:1の組成となるように秤量した後、実施例1の場合と同様にしてガラス質固体電解質を作製した。このガラス質固体電解質の組成は  $(\text{Li}_2\text{O})_{4.5} - (\text{SiO}_2)_{4.5} - (\text{Ta}_2\text{O}_5)_{4.5}$  (モル比) であった。 $\sigma_{\text{H}}$ 、 $T_{\text{H}}$ 、 $T_{\text{C}}$  を実施例1の場合と同様にして測定した結果、それぞれ、 $6.1 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 、 $547^\circ\text{C}$ 、 $716^\circ\text{C}$  であった。

【0029】(実施例4) 炭酸リチウム、二酸化珪素、三酸化タングステンの各粉末試薬をモル比で4:5:1の組成となるように秤量した後、実施例1の場合と同様にしてガラス質固体電解質を作製した。このガラス質固体電解質の組成は  $(\text{Li}_2\text{O})_{4.5} - (\text{SiO}_2)_{4.5} - (\text{WO}_3)_{4.5}$  (モル比) であった。 $\sigma_{\text{H}}$ 、 $T_{\text{H}}$ 、 $T_{\text{C}}$  を実施例1の場合と同様にして測定した結果、それぞれ、 $1.7 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 、 $520^\circ\text{C}$ 、 $699^\circ\text{C}$  であった。

【0030】(比較例1) 炭酸リチウム、五酸化磷、五酸化ニオブの各粉末試薬をモル比で6:3:1の組成となるように秤量した後、実施例1の場合と同様にしてガラス質固体電解質を作製した。 $\sigma_{\text{H}}$ 、 $T_{\text{H}}$ 、 $T_{\text{C}}$  を実施例1の場合と同様にして測定した結果、それぞれ、 $2.4 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 、 $364^\circ\text{C}$ 、 $455^\circ\text{C}$  であった。

【0031】(比較例2) 炭酸リチウム、五酸化磷、五\*

6

\* 酸化タンタルの各粉末試薬をモル比で6:3:1の組成となるように秤量した後、実施例1の場合と同様にしてガラス質固体電解質を作製した。 $\sigma_{\text{H}}$ 、 $T_{\text{H}}$ 、 $T_{\text{C}}$  を実施例1の場合と同様にして測定した結果、それぞれ、 $2.3 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 、 $465^\circ\text{C}$ 、 $559^\circ\text{C}$  であった。

【0032】(比較例3) 炭酸リチウム、五酸化磷、三酸化タングステンの各粉末試薬をモル比で6:3:1の組成となるように秤量した後、実施例1の場合と同様にしてガラス質固体電解質を作製した。 $\sigma_{\text{H}}$ 、 $T_{\text{H}}$ 、 $T_{\text{C}}$  を実施例1の場合と同様にして測定した結果、それぞれ、 $1.7 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 、 $363^\circ\text{C}$ 、 $425^\circ\text{C}$  であった。

【0033】このように、本発明の酸化物組成物を主成分とするガラス質固体電解質は、ガラス転移温度および結晶化温度が高く、しかもイオン導電率も高く優れた特性を示している。

【0034】

【発明の効果】本発明の酸化物組成物および固体電解質によれば、大気中で安定で、イオン導電率が高く、ガラス転移温度および結晶化温度の高いリチウムイオン伝導性のガラス質固体電解質が得られる。また本発明の酸化物組成物や固体電解質を使用すれば、優れた特性のガスセンサー、固体型電池、エレクトロクロミック素子等の全固体型電気化学素子が得られる。

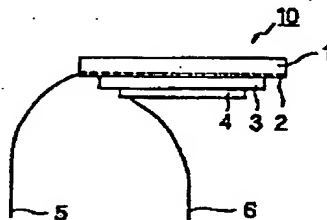
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の固体電解質を使用した炭酸ガスセンサーの構造を説明するための図である。

【符号の説明】

- 1…金属炭酸塩
- 2、4…貴金属電極
- 3…固体電解質
- 5、6…リード線

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.

H 01 M 6/18

識別記号

庁内整理番号

F I

G 01 N 27/46

技術表示箇所

3 7 6